

## Abstract

## 論文題目

Title: A study on surface growth and characterization in metal electrodeposition

(金属電析に於ける表面成長と評価に関する研究)

The thesis experimentally and theoretically elucidates the surface growth and characterization in metal electrodeposition.

In chapter 1, the effects of temperature on nickel and platinum thin films have been investigated. In nickel electrodeposition, a relation derived from the Butler-Volmer equation is successful in predicting cathode potential shifts caused by change of deposition temperature. An interface width is shown to have a saturated value dependent on the deposition temperature. Next, in platinum electrodeposition, the deposition rate and current efficiency at a fixed average current density are evidently dependent on temperature. The analysis of the mol weight of platinum deposit based on two electrochemical reactions make clear the temperature dependence.

In chapter 2, the effect of antimony potassium tartrate (APT) on the surface appearances of silver thin films is examined. The measurement of surface roughness and the cyclic voltammetry curves exhibit that the shiny surface appearance corresponds to two-dimensional growth that can be related to a rapid increase in the current density at the narrow region of the cathode potential. Next, in pulse current technique, the interface width is found to lessen rapidly with an increase in the current off-time, and to increase with an increase in the current on-time.

In chapter 3, a combination of linearity in a Cole-Cole plot and the Randles circuit model is shown to lead to a relation that the Warburg coefficient is linearly proportional to the reaction resistance due to a charge transfer reaction. The relation is also successful at predicting the dependence of the equilibrium concentration of silver ions and the exchange current density on the APT concentration.

In Chapter 4, Pattern formation in Ag-In electrodeposition and the distribution of islands in gold electrodeposition are studied. The patterns that emerge as a fishbone and tree are found to have a fractal property. As the current density increases, the fishbone-like pattern with a fractal dimension of 1.44 changes into the tree-like pattern with a fractal dimension of 1.64. Next, using the island pair distribution function (IDF) and the Fourier image analysis, the discrete gold islands are found to have a weak periodical structure. The Monte Carlo simulation with no interplay shows the random distribution of the gold islands.

Hossain S.M. Asadul

2011年8月/日

琉球大学大学院  
理工学研究科長 殿

論文審査委員  
主査 氏名 齊藤正敏  
副査 氏名 柴田信一  
副査 氏名 比嘉晃



### 学位（博士）論文審査及び最終試験の終了報告書

学位（博士）の申請に対し、学位論文の審査及び最終試験を終了したので、下記のとおり報告します。

#### 記

申請者	専攻名 生産エネルギー工学	氏名 Hossain, S. M. Asadul	学籍番号 [REDACTED]
指導教員名	齊藤 正敏		
成績評価	学位論文	合格	不合格
	最終試験	合格	不合格
論文題目	A study on surface growth and characterization in metal electrodeposition (金属電析に於ける表面成長と評価に関する研究)		
<p>審査要旨（2000字以内）</p> <p>本論文は金、銀、ニッケルの金属電析に関して電荷移動モデルの解析解の探求および実験との検証、パルス電流を用いた電析手法と表面粗さの実験的知見、電気化学インピーダンス法を用いた添加物の作用、島状分布を持った電析やフラクタル文様のパターン形成の研究を通して金属電析およびその応用分野に貢献しようとするものである。</p> <p>第一章において電析薄膜の成長速度が温度依存性を持つ場合と持たない場合について解析がなされている。持つ場合についてバトラーヴォルマー方程式に基づいてポテンシャル変動と温度変動の関係が線形でなければならないという関係が導出されている。Ni電析において成長速度は温度依存性がない</p>			

(次頁へ続く)

ことが実験的に示され、この方程式と実験結果が比較検討された。それによればニッケル電析においてポテンシャル変動と温度変動の関係は線形であり、得られた関係式が予言するように電流密度に依存しない。ニッケルイオンの原子化に必要なエネルギーが求められその値が合理的数値であることが示されている。一方Pt電析において成長速度は強い温度依存性を示す実験結果が得られている。Pt電析における二つの電荷移動方程式から成長速度の温度依存性を与える関係式が導出されている。その導出された関係をプラチナ電析に於ける成長速度の温度依存性の記述に適用し、電析の効率や電析の活性化エネルギーが求められ、それらにより成長速度の温度依存性が説明されている。またPt薄膜を得るために低温電析とパルス電析を組み合わせることの有効性が合わせて示されている。

第二章において銀電析に於けるA<sub>b</sub>添加物による表面平滑化の効果と添加物を用いないパルス電流電析による表面平滑化のメカニズムが調べられている。電流と電圧を変数とする相図が作られ、平滑化となる領域が非常に狭い領域であり、これは従来言われていたような電流・電圧全域にわたり効果があるといったものとは異なり、添加物が作用する領域について初めて得られた知見である。A<sub>b</sub>添加物の効果は電位の揺らぎを抑えることにより異常成長を抑制することにあることが振動論および実験的に明らかにされている。一方パルス電流電析においては電流が流れていないオフ時間が重要であり、その間に起きる表面での緩和機構が再配列を生じさせ、それにより平滑化となっているという実験結果を得ている。またパルス電析の平滑を記述する新しいパラメーターを提案し、これらの結果は従来の添加物によらない新しい表面平滑化の方法を与えるものである。

第三章において電気化学的インピーダンス法を用いてA<sub>b</sub>の効果等を等価回路の観点から理解しようとするのがなされている。測定結果はコール・コールプロットにおいて低周波数でもインピーダンスの虚部が低下せず、実部との直線関係が保持されている。これを説明するために等価モデルの内ランドルモデルを選択し、直線関係となるための関係式を導出した。その関係式を用いてA<sub>b</sub>を含む電解液の測定結果に適用することによりA<sub>b</sub>の効果は銀イオンの結晶化と銀イオンの活性率を抑制するものであることが示された。これは第二章で示されたA<sub>b</sub>の効果と一致している。

第4章においてフラクタルパターン形成と周期構造を持った島形成が調べられている。Inを含むAg電析においてチューリングパターンで予測された反応速度と拡散の関係によりIn濃度の濃い部分と薄い部分がAg薄膜表面に形成され、これが可視光下でパターンとして認識される。形成されたパターンは2種類存在し、それぞれフラクタル次元が求められている。そのフラクタル次元の値からパターン形成のための表面での電荷移動反応は空間的に相関をもって起きていることが示されている。一方島形成は電析の初期においてみられるものであるがこれまでその分布についてはランダムという仮定に基づいていたが報告はなかった。本研究ではその分布を原子散乱に用いられるPDF手法を用いて分布がランダムではなく構造をもっていることを明らかにしようとしている。その結果、弱い周期構造をもっていることが判明し、第一近接間距離が島の最近接間距離に相当する。周期性をもつことは島分布のフーリエ変換像とも一致している。更に島間に相互作用がない場合とクーロン反発がある場合について計算機シミュレーションを行い、クーロン反発があるとき弱い周期構造を持つことを明らかにしている。この研究はナノ技術における島分布の展開に道を開くものとして期待される。

従って本研究成果は工学的に有用であり、提出された学位論文は博士の学位論文に相当するものと判断し、学位論文の審査を合格とする。また論文発表会における発表ならびに質疑応答において申請者は専門分野および関連分野に十分な知識ならびに琉球大学大学院理工学研究科博士課程後期修了者として十分な研究能力を有していると確認できたので最終試験を合格とする。